

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-283470

(43)Date of publication of application : 29.10.1996

(51)Int.Cl.

C08L 23/00

C08K 5/14

C08L 23/16

(21)Application number : 07-120814

(71)Applicant : MITSUBISHI CABLE IND LTD

(22)Date of filing : 20.04.1995

(72)Inventor : OKUDA TOMOAKI
FURUKAWA KIYOSHI

(54) RUBBER COMPOSITION

(57)Abstract

PURPOSE: To obtain a rubber composition, capable of preventing scorch without deteriorating the crosslinking rate, excellent in compression set characteristics and useful as an accessory of a power cable by blending a polyolefin with specific amounts of two kinds of organic peroxides having different half-life temperatures.

CONSTITUTION: This composition is obtained by blending 100 pts.wt. polyolefin such as an ethylene-propylene-based copolymer with 0.5-3.0 pts.wt. organic peroxide having 165-180° C, preferably 170-179° C half-life temperature (e.g. dicumyl peroxide) and 1.0-4.0 pts.wt. organic peroxide having 180-210° C, preferably 190-205° C half-life temperature (e.g. di-isopropylbenzene hydroperoxide) and preferably further including a crosslinking assistant such as N,N'-m-phenylenebismaleimide or triallyl isocyanurate and further calcium carbonate and/or graphite therein.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.12.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2701014

[Date of registration] 03.10.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-283470

(43) 公開日 平成8年(1996)10月29日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/00	K E S		C 0 8 L 23/00	K E S
C 0 8 K 5/14			C 0 8 K 5/14	
C 0 8 L 23/16			C 0 8 L 23/16	

審査請求 有 請求項の数6 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-120814

(22) 出願日 平成7年(1995)4月20日

(71) 出願人 000003263

三菱電線工業株式会社

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地

(72) 発明者 奥田 智昭

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電線工業株式会社内

(72) 発明者 古川 清志

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電線工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、スコーチ防止性及び圧縮永久歪特性に優れた電力ケーブル付属品用として好適なゴム組成物を提供するものである。

【構成】 ポリオレフィン100重量部に対して、半減期温度165℃以上180℃以下の有機過酸化物0.5～3.0重量部と、半減期温度180℃よりも大きく210℃以下の有機過酸化物1.0～4.0重量部とを配合してなることを特徴とするゴム組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン100重量部に対して、半減期温度が165℃以上180℃以下の有機過酸化物0.5～3.0重量部と、半減期温度が180℃よりも大きく210℃以下の有機過酸化物1.0～4.0重量部とを配合してなることを特徴とするゴム組成物。

【請求項2】 ポリオレフィンがエチレン-プロピレン系重合体である特許請求の範囲第1項記載のゴム組成物。

【請求項3】 さらに架橋助剤が含有されてなる特許請求の範囲第1項または第2項記載のゴム組成物。

【請求項4】 架橋助剤がN、N'-m-フェニレンビスマレイミドおよび／またはトリアリルイソシアヌレートである特許請求の範囲第3項記載のゴム組成物。

【請求項5】 さらに炭酸カルシウムおよび／または黒鉛が含有されてなる特許請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項6】 上記ゴム組成物が電力ケーブル付属品用であることを特徴とする特許請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載のゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、スコッチ防止性及び圧縮永久歪特性に優れたゴム組成物、さらに詳しくは、電力ケーブル付属品用として有用なゴム組成物に関するものである。

【0002】

【従来技術】最近の電力需要の増大にともない、電力ケーブルの高圧化がなされ電力ケーブルは大型化されつつある。それに伴い、電力ケーブルの付属品、例えば電力ケーブルの接続部や端末部等に用いられるゴムモールド部品なども大型化している。かかるゴムモールド部品に用いられるゴム組成物としては、通常、耐熱性、電気特性等に優れたエチレン-プロピレン系重合体を主体とし、機械特性向上のためにこれに架橋剤を配合した組成物が用いられている。しかし、該組成物を用いてゴムモールド部品の成型する場合には当該ゴムモールド部品が大型化する程、スコッチ問題、即ちゴムの早期架橋現象が起りやすいという問題が生ずる。

【0003】例えば、エチレン-プロピレン系重合体に架橋剤を配合したゴム組成物をインジェクション成型により電力ケーブル接続部のゴムモールド部品とする場合、まず、インジェクション装置に成型品の大きさや形状に合わせた金型をセットし、ゴム組成物の流動性を良くするために予め金型を加熱しておき、次いでインジェクション装置のゴム注出口から加熱された金型の中へ上記ゴム組成物を注入、充填後、加熱架橋することで所望の成型を行う。しかし、この成型方法の場合、インジェクション装置のゴム注出口は一定形状であるため成型品の大きさによって成型材料を充填するまでの時間が異なる

り、大型のゴムモールド部品を成型する場合には、先に金型に注入されたゴム組成物は加熱された金型に長時間触れるため、ゴム組成物全体を充填するまでに必要以上に加熱されてスコッチを起こしやすい。スコッチを起こすとその部分のゴム組成物のみの流動性が低下するため、結果的に成型品に歪みが生じ、かつ、流動性の異なるゴム組成物が完全に溶融一体化せずえぐれなどを生じて不良原因の大きな要因になる。

【0004】上記問題に対して、例えば、特開平4-155708号公報には、架橋剤を含有したポリオレフィンにスコッチ防止剤として1-メチル-4-イソプロピリデンシクロヘキセンを含有させた組成物が提案され、1-メチル-4-イソプロピリデンシクロヘキセンは、押出成形時のポリエチレンの架橋を防止する作用をし、押出成形時のスコッチを防止することができ、外観の良い電線・ケーブルを得るとされている。しかしながら、該スコッチ防止剤を配合した場合には、スコッチが発生するまでの時間は長くなるものの、同時に架橋速度が抑制され架橋時間も長くなるため生産性に問題が生ずる。したがって、生産性の向上のためにはスコッチを防止するだけでなく、架橋速度の低下しないゴム組成物の開発が望まれる。

【0005】一方、電力ケーブルの接続部や端末部等に用いられるゴムモールド部品では、ゴムモールド部品と電力ケーブルとの接続部での界面嵌合性は絶縁性の高信頼性の点から重要であり、ゴムモールド部品と電力ケーブルとの接続時になされる押圧に対して圧縮永久歪の少ないことも要求される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、架橋速度を犠牲にすることなくスコッチを防止し、かつ圧縮永久歪特性に優れたゴム組成物、さらに詳しくは、電力ケーブル付属品用のゴム組成物を提供することを目的としたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポリオレフィン100重量部に対して、半減期温度が165℃以上180℃以下の有機過酸化物0.5～3.0重量部と、半減期温度が180℃よりも大きく210℃以下の有機過酸化物1.0～4.0重量部とを配合したゴム組成物によって、上記目的を達成した。即ち本発明は、半減期温度の異なる2種類の有機過酸化物を併用することによりスコッチを防止するものである。さらに、本発明者らは、ポリオレフィンをエチレン-プロピレン系重合体とすることによって、また、さらに架橋助剤をゴム組成物に含有させることによって、特に、架橋助剤をN、N'-m-フェニレンビスマレイミドおよび／またはトリアリルイソシアヌレートとすることによって、また、さらに炭酸カルシウムおよび／または黒鉛をゴム組成物に含有させることによって、また、ゴム組成物を電力ケ

ーブル付属品の材料に用いることによって、より有効に上記目的を達成した。

【0008】次に本発明のゴム組成物について詳細に説明する。本発明で用いるポリオレフィンとしては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、及び低密度ポリエチレンなどの各種ポリエチレン、エチレン-プロピレン重合体やエチレン-プロピレン-ジエン重合体などのエチレン-プロピレン系重合体、エチレン-酢酸ビニル重合体、エチレン-アクリル酸エチル重合体、エチレン-アクリル酸メチル重合体等を用いることができるが、
10 圧縮永久歪特性の点から特にエチレン-プロピレン重合体やエチレン-プロピレン-ジエン重合体などのエチレン-プロピレン系重合体が好適に用いられ、圧縮永久歪特性及び耐応力緩和の点から特にエチレン-プロピレン-ジエン重合体が好適に用いられる。本発明で用いられるエチレン-プロピレン系重合体としては、圧縮永久歪特性の点からエチレンとプロピレンとの比が55:45

～75:25であるものが好ましく、また、エチレン-プロピレン-ジエン重合体としては、圧縮永久歪特性及び耐応力緩和の点からジエン量がヨウ素価で6～26であり、ジエン成分がジシクロペンタジエン、エチリデンノルボネン等であるものが好適に用いられる。

【0009】本発明では、半減期温度が165℃以上180℃以下の有機過酸化化物と、半減期温度が180℃よりも大きく210℃以下の有機過酸化化物、すなわち、半減期温度の異なる2種類の有機過酸化化物を用いる。なお、本発明においての半減期温度は、1分間の半減期を得るための分解温度をいう。

【0010】本発明で用いる半減期温度が165℃以上180℃以下の有機過酸化化物としては、例えば、ジクミ
20 ルパーオキサイド(171℃)、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン(179℃)、 α , α' -ビス(tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン(179℃)、tert-ブチルパーオキシラウレート(165℃)、シクロヘキサンパーオキサイド(174℃)などが挙げられ、特に半減期温度が170℃以上179℃以下のものが好適に使用される。上記半減期温度が165℃以上180℃以下の有機過酸化化物の配合量は、ポリオレフィン100重量部に対して0.5～3.0重量部である。該有機過酸化化物の配合量が0.5重量部未満では十分な架橋速度が得られず、3.0重量部を超えるとスコーチ防止性の低下を招くため好ましくない。

【0011】本発明で用いる半減期温度が180℃よりも大きく210℃以下の有機過酸化化物としては、例えば、ジ-イソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド(205℃)、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3(193℃)、ジ-tert-ブチルパーオキサイド(186℃)などが挙げられ、特に半減期温度が190℃以上205℃以下のものが好適

に使用される。上記の半減期温度が180℃よりも大きく210℃以下の有機過酸化化物の配合量は、ポリオレフィン100重量部に対して1.0～4.0重量部である。該有機過酸化化物の配合量が1.0重量部未満では十分なスコーチ防止効果が得られず、4.0重量部を超えると架橋速度の低下を招くため好ましくない。

【0012】本発明においては、スコーチ防止性の点からポリオレフィン100重量部に対して上記半減期温度の異なる2種の有機過酸化化物を合計1.5～7重量部程度配合するのが好ましく、さらに好ましくは2～5重量部である。また、本発明においては、上記半減期温度の異なる2種の有機過酸化化物の中でも、スコーチ防止性の点から特に、ジクミルパーオキサイド(171℃)と2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3(193℃)との組み合わせが好ましい。

【0013】また、本発明のゴム組成物は機械特性を向上させるために、さらに架橋助剤を併用することが好ましい。架橋助剤としては、エチレングリコールジメタクリレート、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、トリアリルイソシアヌレート、トリメタアリルイソシアヌレート、トリアクリロイルヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジンなどの公知のものが使用できるが、機械特性などの点から特にN, N'-m-フェニレンビスマレイミドおよび/またはトリアリルイソシアヌレートが好ましい。上記架橋助剤の配合量はポリオレフィン100重量部に対して0.3～5重量部が好適である。配合量が0.3重量部未満では機械特性の改善効果が少ない傾向にあり、5重量部を超えるとスコーチ防止性が低下する傾向にある。

【0014】また、本発明においては、ゴム組成物の機械特性及び電気特性の改善のために充填剤を配合することが好ましい。充填剤としては炭酸カルシウム、クレー、タルク、シリカ、各種カーボンブラックなどの公知のものが使用できるが、ゴム組成物の機械特性及び電気特性の改善に加えて、さらに流動性を改善するために、炭酸カルシウムおよび/または黒鉛を他の充填剤と併用することが好ましい。上記各種充填剤の配合量はポリオレフィン100重量部に対して合計60～200重量部が好適であり、充填剤の総配合量のうち炭酸カルシウムおよび/または黒鉛の配合量を10～30重量%とするのが好ましい。炭酸カルシウムおよび/または黒鉛の配合量が10重量%未満では流動性改善効果が低下する傾向にあり、30重量%を超えると圧縮永久歪特性が低下する傾向にある。

【0015】本発明のゴム組成物には、その他必要に応じてフェノール系やアミン系等の老化防止剤、ステアリン酸や高級脂肪酸金属塩等の加工助剤、石油系プロセスオイル、電気特性改善のため鉛化合物やシリコン化合物等の添加剤を配合してもよい。

【0016】本発明のゴム組成物は、保護被覆材料や電気絶縁材料などとして用いられる。例えば、600V～6.6kV級の低圧、11～33kV級の中高圧、66～275kV級の高圧の電力ケーブルの付属品用の材料として有用であり、特に66～275kV級の高圧の電力ケーブルの付属品用の材料として好適である。電力ケーブルの付属品としては、接続部や端末部等に用いられるゴムモールド部品などがある。通常、本発明のゴム組成物は通常の混練手段により混練され、次いでインジェクション成型、圧縮成型、押出成型、射出成型、トランスファ成型等の一般的なゴム成形法を用い、140～180℃で15～130分間加熱することによって架橋成形されて用いられる。

【0017】

【作用】本発明のゴム組成物は、半減期温度の異なる2種類の有機過酸化物を併用することでスコーチを防止するものなので、スコーチ防止剤を配合する必要がない。従って、本発明のゴム組成物は架橋速度を低下させることなく架橋成形することが可能であり、かつスコーチを防止することが可能である。

【0018】

【実施例】

(実施例1～11、比較例1～3) 実施例、比較例の各組成比及び評価結果を表1および表2に示した。なお、評価方法は次の通りである。＜スコーチ防止性＞表1および表2に示す各成分をロールミルを用いて80℃で20分間混練し、得られたコンパウンドを用いてスコーチ防止性の評価を行った。スコーチ防止性は、前記コンパウンドのスコーチ時間をJIS K6300に準拠して*

* 温度125℃、L型ローターを使用して測定することにより評価した。得られたスコーチ時間が11分以上の場合を○、11分未満を×とした。

＜架橋速度＞上記各コンパウンドについて、日本合成ゴム社製キュラストメーターIII型を用い、温度160℃で架橋度90%に達するまでの架橋時間を測定することにより架橋速度を評価した。得られた架橋時間が50分以下を○、50分を超える場合を×とした。

＜圧縮永久歪特性＞上記各コンパウンドをプレス加硫(160℃、30分間)後、JIS K6301に準拠し、熱処理条件100℃、70時間にて圧縮永久歪率を測定した。得られた圧縮永久歪率が20%以下を○、20%を超える場合を×とした。

【0019】なお、実施例、比較例で用いた有機過酸化物とそれぞれの半減期温度は以下の通りである。

有機過酸化物-1: ジクミルパーオキサイド (171℃)

有機過酸化物-2: 2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン (179℃)

20 有機過酸化物-3: 2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3 (193℃)

有機過酸化物-4: ジーイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド (205℃)

有機過酸化物-5: ジーtert-ブチルパーオキサイド (186℃)

【0020】

【表1】

【0021】

【表2】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
組成	1) エチレン-プロピレン-ジエン重合体	100	100	100
	2) エチレン-プロピレン共重合体	-	-	-
	3) エチレン-酢酸ビニル共重合体	-	-	-
	4) 有機過酸化物-1	6.0	-	0.3
	5) 有機過酸化物-2	-	-	-
	6) 有機過酸化物-3	-	-	-
	7) 有機過酸化物-4	3.0	6.0	2.5
	8) 有機過酸化物-5	-	-	-
	9) N,N'-m-フェニレンビスマレイミド	2.0	2.0	2.0
	10) トリアリルイソシアヌレート	-	-	-
	11) クレー	-	-	-
	12) 黒鉛	20	20	20
	13) 炭酸カルシウム	-	-	-
	14) アセチレンブラック	60	60	60
	15) 亜鉛華	5	5	5
	16) ステアリン酸	1	1	1
	17) 老化防止剤	2	2	2
	18) プロセスオイル	35	35	35
特性	スコーチ防止性	×	○	○
	架橋速度	○	×	×
	圧縮永久歪特性	○	○	×

【0022】

【効果】本発明のゴム組成物は、以下に記載されるような効果を奏する。ポリオレフィンに半減期温度の異なる2種類の有機過酸化物を配合することにより、架橋速度を低下させることなくスコーチが防止できるので生産性が向上し、かつ、圧縮永久歪特性に優れるので、本発明のゴム組成物を電力ケーブルの付属品用の材料として用いた場合には絶縁性における信頼性が高くなる。さらに、ポリオレフィンをエチレン-プロピレン系重合体にするることにより圧縮永久歪特性に優れ、さらに、エチレン-プロピレン-ジエン重合体にするることにより圧縮永久歪特性及び耐応力緩和に優れるので、本発明のゴム組成物を電力ケーブルの付属品用の材料として用いた場合には、絶縁性における信頼性が高くなる。また、架橋助剤を含有することにより機械特性が向上するので、本発明

* 明のゴム組成物を用いた成型品の強度における信頼性が高くなり、特に、架橋助剤をN, N'-m-フェニレンビスマレイミドおよび/またはトリアリルイソシアヌレートとすることにより、さらに機械特性が向上するので、本発明のゴム組成物を用いた成型品の強度における信頼性がさらに高くなる。また、炭酸カルシウムおよび/または黒鉛を含有することにより、ゴム組成物の流動性が向上して成型品に歪みが生じにくくなるので、本発明のゴム組成物を電力ケーブルの付属品用の材料として用いた場合には、絶縁性における信頼性が高くなる。同様に、上記ゴム組成物を電力ケーブル付属品用の材料として用いると、当該電力ケーブル付属品の絶縁性および強度における信頼性は高まる。

【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
組	1) エチレン-プロピレン-ジエン重合体	100	100	100	100	100
	2) エチレン-プロピレン共重合体	-	-	-	-	-
	3) エチレン-酢酸ビニル共重合体	-	-	-	-	-
	4) 有機過酸化物-1	2.0	2.0	2.0	-	0.5
	5) 有機過酸化物-2	-	-	-	3.0	-
	6) 有機過酸化物-3	1.5	1.5	1.5	4.0	3.0
	7) 有機過酸化物-4	-	-	-	-	-
	8) 有機過酸化物-5	-	-	-	-	-
	9) N, N'-m-フェニレンビスマレイミド	2.0	2.0	2.0	-	2.0
	10) トリアリルイソシアヌレート	-	-	-	0.5	-
成	11) クレー	-	-	100	-	-
	12) 黒鉛	20	-	-	-	-
	13) 炭酸カルシウム	-	10	20	-	-
	14) アセチレンブラック	60	60	-	60	60
	15) 亜鉛華	5	5	5	5	5
	16) ステアリン酸	1	1	1	1	1
	17) 老化防止剤	2	2	2	2	2
	18) プロセスオイル	35	35	15	35	35
特 性	スコーチ防止性	○	○	○	○	○
	架橋速度	○	○	○	○	○
	圧縮永久歪特性	○	○	○	○	○

【表1】

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
組	1) エチレン-プロピレン-ジエン重合体	100	100	100	100	-	-
	2) エチレン-プロピレン共重合体	-	-	-	-	100	-
	3) エチレン-酢酸ビニル共重合体	-	-	-	-	-	100
	4) 有機過酸化物-1	-	2.5	2.0	2.0	1.5	1.5
	5) 有機過酸化物-2	2.0	-	-	-	-	-
	6) 有機過酸化物-3	1.0	-	-	-	1.5	1.5
	7) 有機過酸化物-4	-	2.5	-	-	-	-
	8) 有機過酸化物-5	-	-	1.0	1.0	-	-
	9) N, N'-m-フェニレンビスマレイミド	2.0	-	4.0	-	2.0	-
	10) トリアリルイソシアヌレート	-	2.0	-	2.0	-	2.0
成	11) クレー	-	-	-	-	-	-
	12) 黒鉛	-	-	-	-	-	-
	13) 炭酸カルシウム	-	-	-	-	-	-
	14) アセチレンブラック	60	60	60	60	60	60
	15) 亜鉛華	5	5	5	5	5	5
	16) ステアリン酸	1	1	1	1	1	1
	17) 老化防止剤	2	2	2	2	2	2
	18) プロセスオイル	35	35	35	35	35	35
特 性	スコッチ防止性	○	○	○	○	○	○
	架橋速度	○	○	○	○	○	○
	圧縮永久歪特性	○	○	○	○	○	○